

TRANSLATION

Korea Patent No. 97-033207

Publication No. P1999-010415

Applicant : Korea Research Institute of Chemical Technology

Title : A process for preparation of crystalline layered sodium disilicate

Abstract

The present invention relates to a process for preparation of crystalline layered sodium disilicate and more particularly, to an improved process for preparation of crystalline layered sodium disilicate, being useful as a water softener or builder of detergent composition, which is fabricated in a simple manner by adding an aqueous solution of sodium silicate as a binder, to a Anhydrous sodium disilicate cullet powder used as a starting material, in a certain composition ratio, to give granules and thereafter charging the dried granules to a furnace for crystallization process. As a result, in comparison with the prior arts, the purity of the product is increased, the preparation process is simplified and the consumption of energy is remarkably reduced, whereas the cost of the product is reduced and also the deposition of reactant in a calcined device is improved.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁵

C01B 33 /06

(11) 공개번호 특1999-010415

(43) 공개일자 1999년02월 18일

(21) 출원번호 특1997-033207

(22) 출원일자 1997년07월 16일

(71) 출원인 재단법인 한국화학연구소 이서봉

(72) 발명자 대전광역시 유성구 장동 100번지
이정민

대전광역시 유성구 도룡동 383-22

서정권

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 136동 906호

정순용

대전광역시 유성구 도룡동 현대아파트 102동 501호

박춘희

서울특별시 강남구 압구정동 미성아파트 25동 501호

박중환

대전광역시 서구 월평2동 무지개아파트 107동 203호

김종안

대전광역시 서구 둔산2동 909번지 수정아파트 3동 204호

(74) 대리인 허상훈

심사청구 : 있음

(54) 결정성 층상 이규산나트륨의 제조방법

요약

본 발명은 결정성 층상 이규산나트륨의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 일정 조성비의 무수 이규산나트륨 컬릿(cullet)분말을 출발물질로 하여 여기에 바인더로서 규산나트륨 수용액을 가하여 조립 입상물을 조제하고 건조한 다음, 이 조립 입상물을 소성로에 투입하여 결정화 공정을 거치는 간단한 방법으로 결정성 층상 이규산나트륨을 제조함으로써, 기존방법에 비하여 제품의 순도를 높이고 제조공정을 단순화하는 한편 공정제어가 용이하고 에너지 소모를 획기적으로 줄일 수 있어 원가절감은 물론 소성장치내에 반응물이 침적되는 현상을 개선시킨 물연화제(water softner) 또는 세제 조성물의 빌더(builder)로서 유용한 결정성 층상 이규산나트륨의 개량된 제조방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

제 1 도는 본 발명에 따른 결정성 층상 이규산나트륨의 제조공정을 개략적으로 나타낸 공정도이고,

제 2 도는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 시료의 X-선 회절패턴을 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 결정성 층상 이규산나트륨의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 일정 조성비의 무수 이규산나트륨 컬릿(cullet)분말을 출발물질로 하여 여기에 바인더로서 규산나트륨 수용액을 가하여 조립 입상물을 조제하고 건조한 다음, 이 조립 입상물을 소성로에 투입하여 결정화 공정을 거치는 간단한 방법으로 결정성 층상 이규산나트륨을 제조함으로써, 기존방법에 비하여 제품의 순도를 높이고 제조공정을 단순화하는 한편 공정제어가 용이하고 에너지 소모를 획기적으로 줄일 수 있어 원가절감은 물론 소성장치내에 반응물이 침적되는 현상을 개선시킨 물연화제(water softner) 또는 세제 조성물의 빌더(builder)로서 유용한 결정성 층상 이규산나트륨의 개량된 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에서 출발물질로 사용된 컬릿(Cullet)은 흔히 규산나트륨 수용액 제조분야에서 원료로 사용되어온 것으로서, 규석과 탄산나트륨을 적당한 몰비(Na_2O 에 대한 SiO_2 의 비, 즉 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)로 혼합하고 이를 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ 정도의 높은 온도에서 가열 용융시킨 후 냉각시켜 얻을 수 있는 무정형 규산나트륨의 작은 덩어리나 조각들로 이루어진 화합물을 뜻하는 것이다.

또한, 층상 규산나트륨은 $(\text{NaO})_x(\text{SiO}_2)_y$ (여기서, y/x 는 결정구조에 따라 변화하며 대개 $2 \sim 11$ 의 값을 가진다)으로 표시되는 결정상의 규산염이다. 그 중에서도 NaSi_2O_5 로 표시되는 결정성 층상 이규산나트륨은 결정학적으로 α -, β -, γ - 및 δ -형 등이 존재한다고 보고되어 있으며, 그 구조적인 특이성 때문에 흡착특성, 이온교환능이 독특하여 촉매담체나 분리·정제공정 등 여러 화학공정에 유용하게 사용되고 있다. 특히 δ -형의 결정성 층상 이규산나트륨은 물속에 존재하는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 경도성분에 대한 높은 결합능(binding capacity)을 갖고 있어 최근에 물연화제(water softner) 또는 세제 조성물 빌더(builder) 등의 다양한 용도로 개발되어 이용되고 있다.

δ -형의 결정성 층상 이규산나트륨을 합성하기 위한 대표적인 방법으로는 다음과 같은 방법이 공지되어 있다.

미국특허 제4,585,642호 및 유럽특허 제293,640호 등에는 규산나트륨 수용액과 수산화나트륨 수용액을 사용하여 Na_2O 에

대한 SiO_2 의 몰비($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)를 1.9 ~ 2.5로 조절하고 분무 건조기를 이용하여 탈수시킨 후에 550 ~ 800℃에서 결정화시키는 방법이 공지되어 있다.

그러나, 이러한 제조방법은 무수 규산나트륨에 비하여 원단위당 가격이 비싼 규산나트륨 수용액을 사용하고, 다시 규산나트륨 수용액중에 존재하는 다량의 수분을 제거해야 하므로 막대한 에너지가 소모되며, 탈수된 규산나트륨은 매우 부피가 커서 결정화 장치의 규모가 커지며 분진이 다량으로 발생하게 되어 백 필터(bag filter)에 부하가 많이 걸리는 단점이 있다. 또한, 결정화 과정 초기에 잔류 수분의 이탈로 인한 부풀림(foam)현상 등이 심하게 일어나고, 뒤이어 입자와 입자끼리의 소결 및 수축현상이 수반되어 결정화 장치 내부에 침적되는 현상이 발생하기 때문에 연속공정시 문제점 발생의 요인이 되고 있다.

일본특허공개 평4-238809호에는 NaOH 에 대한 SiO_2 의 몰비($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)가 1.9 ~ 3.2로 조절된 규산나트륨 수용액을 680 ~ 830℃의 결정화 온도영역을 유지하는 가열부분에 직접 도입시켜 결정화시킴으로써 제조공정을 단순화시켰으나, 고온의 탈수과정에서 다량의 수증기 발생으로 인하여 에너지의 소모가 과다하고, 결정화 장치의 부식이 쉽게 일어나게 될 뿐만 아니라 갑작스런 조업중단(shut-down)시 장치 내부에 반응물의 침적현상이 일어날 수 있다는 문제점이 있다.

일본특허공개 평3-93649호에서는 내수성을 개선하기 위하여 알루미늄 성분을 일부 첨가하여 무수 규산나트륨을 조제한 후, 분쇄하여 결정화시킴으로써 층상 구조를 개질한 방법이 공지되어 있지만, 이 방법 역시 불순물이 다량 혼재되며 입자간에 소결현상이 나타나는 문제가 있다.

상기한 미국특허 제4,585,642호와 미국특허 제5,211,930호 및 제5,268,156호에는 공통적으로 먼저 컬릿에 다량의 물을 가하여 가열, 용해시켜 규산나트륨 수용액(수분 함량: 50 ~ 60 중량%)을 만드는 가열·용해공정과, 이러한 규산나트륨 수용액에 수산화나트륨을 가하여 원하는 적정몰비($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)로 조절하고 상기 공정에서 포함된 50 ~ 60 중량%의 수분을 140℃ 이상의 온도영역에서 분무건조기를 사용하여 건조시키는 건조공정을 거친 다음, 분말상의 중간 생성물을 소성로에서 600 ~ 800℃의 온도범위로 고열 결정화시키는 결정화공정 등으로 구성되어 있다. 이중 미국특허 제4,585,642호에서는 최종 제품이 여러 가지 결정형태를 가지는 결정성 층상 이규산나트륨이 혼재되는 것을 방지하기 위하여 δ -형에 상응하는 시드(seed)를 첨가하는 공정을 부가하였고, 미국특허 제5,211,930호에서는 최종 제품에 대한 재순환(recycle) 공정을 부가하여 소성장치내에 생성물이 침적되는 현상을 방지하였고, 미국특허 제5,268,156호에서는 소성장치 내부의 침적물 부착현상과 분진발생을 억제하기 위한 수단으로 건조공정을 거친 분말상 중간 생성물을 1 ~ 50 μm 정도로 미분쇄(분쇄공정)하여 부피밀도를 증가시키는 방법을 사용하였다.

그러나, 상기의 기술들은 그 공정 및 장치의 복잡성 등을 감안할 때 최종 제품에 대한 품질 유지상의 문제점이 있을 뿐 아니라 가열, 건조, 결정화 등의 고열에너지 소요 공정이 필요하므로 경제적으로 크게 불리하고, 이에 따라 소요되는 장치의 설비가 많이 요구되며 복잡한 다단계의 전체 제조과정으로 인해 공정상의 커다란 문제점이 되고 있다.

그래서 미국특허 제5,183,651호에서는 상기 기술들의 단점으로 지적되어온 복잡한 다단계의 제조공정을 개선하여 소요되는 장치 및 에너지 비용을 대폭 절감시키는 제조방법을 제시하였다. 이 방법에서는 여러 형태의 결정이 혼재되지 않고 α -형의 결정성 층상 이규산나트륨을 얻게되어 경제적 잇점이 있는 제법으로 평가되나, 최종 생성물의 재순환공정이 추가적으로 부가되어야 하고, 최종 생성물 대부분이 α -형의 결정성 층상 이규산나트륨이므로 미국특허 제4,820,439호와 상기한 일본특허공개 평4-238809호 등에서 제시된 바와 같이 물 속의 경도성분에 대한 결합능이 δ -형 결정성 층상 이규산나트륨보다 매우 낮으므로 물연화제나 세제 조성물의 발더로서 전혀 사용할 수 없는 문제점이 있었다.

이에 본 발명자들은 상기한 선행기술들이 안고 있는 복잡한 다단계의 제조공정을 개선하고 주로 δ -형을 가지는 고순도, 양질의 결정성 층상 이규산나트륨을 제조하고자 노력한 결과, 본 출원인의 미국특허 제5,567,404호(대한민국특허공개 제95-31902호)에서는 δ -형으로의 상전이가 용이하도록 몰비가 미리 조정된 컬릿분말을 출발물질로 하여 여기에 조립에 필요한 소량의 물을 가하여 조립 입상물을 조제하고, 이 조립 입상물을 그대로 소성로에 투입하여 결정화시킴으로써 기존 방법에 비하여 전체 제조과정이 획기적으로 단순화되고 에너지 소모를 줄일 수 있을 뿐만 아니라 원가절감은 물론 장치내에 반응물이 침적되는 현상을 개선한 새로운 방법을 제시한 바 있다. 하지만 이 방법에서 컬릿분말의 조립화에 사용된 물은 바인더로서 작용할 뿐만 아니라 수화작용에 의한 상전환의 필수불가결한 요소로도 작용하게 되는데, 이때 첨가되는

물의 양에 따라 조립 입상물의 제조 조건이 까다로운 단점이 있다. 예컨대 컬릿분말의 특성상 첨가되는 물의 양이 적을 경우에는 조립화가 어렵고 결정화 후 생성된 최종제품의 순도가 불량하며, 물의 양이 많이 첨가될 경우에는 조립물의 형상 유지가 어려운 슬러리(slurry)상으로 전환되므로 최적 조립 입상물을 조제하기 위해서는 첨가되는 물의 양 조절이 반드시 요구된다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명자들은 상기 미국특허 제5,567,404호(대한민국특허공개 제95-31902호)에 따른 결정성 총상 이규산나트륨의 제조방법 중 컬릿분말의 조립화 과정에서 바인더 성분으로서 물 대신에 규산나트륨 수용액을 사용함으로써 바인더중의 고형분 성분에 의한 결합력 보완으로 인하여 물의 양 조절이 용이해짐을 알게됨으로써 본 발명을 완성하였다.

따라서, 본 발명은 까다로운 조립화공정을 개선하고 제품의 순도를 향상시키는 결정성 총상 이규산나트륨의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 무수 규산 나트륨 컬릿분말에 물을 가하여 조립 입상물을 조제하고 이를 결정화하는 결정성 총상 이규산나트륨의 제조방법에 있어서, 상기 무수 규산 나트륨 분말에 바인더로서 물을 사용하는 대신에 규산나트륨 수용액을 가하여 조립 입상물을 조제하는 것을 그 특징으로 한다.

아와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 일정 성분 조성으로 이루어진 무수 이규산나트륨 컬릿분말의 조립화에 필요한 바인더 성분으로서 일정량의 물을 함유한 규산나트륨 수용액을 첨가하여 조립화하는데, 이러한 규산나트륨 수용액 첨가공정은 조립화 공정에서의 크기조절을 용이하게 해주는 바인더 역할을 할 뿐만 아니라 수화반응을 촉진시켜 주는 역할을 하는 본 발명의 핵심공정중의 하나이다. 따라서 바인더로서 규산나트륨 수용액을 사용하는 본 발명은 종래기술에서 단순히 물을 첨가하는 공정과는 그 공정상의 수분의 역할이나 공정의 메카니즘이 전혀 다르다. 다시말하면, 분쇄된 컬릿분말의 조립화에 효과적으로 기여하고 결정화과정에서 쉽게 제거되면서도 균일한 결정형성과 기공형성으로 순도향상 및 해쇄성 향상에 기여하며, 그 첨가량이 매우 소량임으로 위와 같은 공정에서 장치내의 문제요인이나 제조후의 물성에 아무런 장애를 주지 않고 오히려 공정을 단축해 주는 메카니즘상의 근거를 제공한다.

또한, 이러한 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 결정성 총상 이규산나트륨은 대부분이 δ -형 결정을 갖고 있어 물연화제 또는 세제보조제로서 특히 유용하다.

본 발명에 따른 결정성 총상 이규산나트륨의 제조과정은 규석과 탄산나트륨을 혼합하고 가열·용융시켜 무수 이규산나트륨 컬릿(cullet)을 조제하는 과정, 상기 컬릿을 분쇄한 분말에 규산나트륨 수용액을 가하여 조립 입상물을 조제하는 과정, 그리고 상기 조립 입상물을 가열 소성에 의해 결정화하는 과정으로 구성된다.

이와 같은 본 발명의 결정성 총상 이규산나트륨의 제조방법을 각 과정별로 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

제 1 과정은 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 1.80 ~ 2.20가 되도록 규석과 탄산나트륨을 혼합하여 1,000 ~ 1,400°C에서 1 ~ 3시간 용융시킨 후 상온으로 냉각하여 컬릿을 제조하는 과정이다. 이때, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 결정성 총상 이규산나트륨의 결정 형태를 결정하게 되는 가장 중요한 인자이므로 상기 몰비를 유지하도록 한다.

제 2 과정은 상기에서 제조한 컬릿을 분쇄하여 입자크기가 850 μm 이하($D_{50} \approx 300 \mu\text{m}$)인 컬릿분말을 제조하고, 여기에 바인더로서 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 2.0 ~ 3.3인 규산나트륨 수용액(고형분 함량: 15 ~ 40 중량%)을 첨가하여 직경 1 ~ 50 mm

크기의 조립 입상물(부피밀도: $1.1 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$)을 조제하는 과정이다.

상기 컬릿분말의 입자크기가 $850 \mu\text{m}$ 보다 크게되면 조립화에 필요한 체류시간이 길어지는 단점과, 결정화시 고열에너지가 조제된 입상물에 침투하는데 소요되는 시간이 너무 길어져서 목적물의 결정화 과정에서 물성이 나빠지는 문제가 있다. 그리고, 컬릿분말의 부피밀도는 $0.5 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ 이며, 700°C 에서 강열감량한 양은 $0.4 \sim 1.0$ 중량%이다.

또한, 컬릿분말을 조립화를 위해 바인더로서 사용된 규산나트륨 수용액은 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 $2.0 \sim 3.3$ 을 유지하는 것이 바람직한 바, 그 몰비가 상기의 범위를 벗어나면 결정상에 다량의 α - 또는 β -형이 생성되어 불순물로 존재하게 되는 문제가 있다. 그리고, 규산나트륨 수용액의 고형분 함량은 $15 \sim 40$ 중량%가 되도록 하는 바, 고형분 함량이 15 중량% 미만이면 존재하는 수분의 양이 많아 조립화 공정제어가 용이하지 못하고, 40 중량%를 초과하게되면 용액의 점성이 높아 컬릿 분말상에 균일한 첨가가 어려운 문제가 있다.

상기와 같은 조건을 가지는 규산나트륨 수용액은 컬릿분말에 대하여 $10 \sim 30$ 중량% 범위내에서 첨가하는 바, 그 첨가량이 10 중량% 미만이면 조립화가 안된 젖은 분말상으로 존재하게 되고, 30 중량%를 초과하면 과다한 수분으로 인하여 슬러리상으로 변하게 되어 조립화가 불가능한 문제가 있다.

이로써 조제된 조립 입상물은 직경이 $1 \sim 50 \text{ mm}$ 인 바, 그 입자크기가 1 mm 미만이면 조립물 크기가 너무 작아 결정화 장치내에서 일정한 체류시간을 유지하기가 어려우며, 50 mm 를 초과하면 결정화과정에서 조립물 내부로의 빠른 열전달이 어려워 일부 불순물이 생성되는 문제가 있다. 이렇게하여 조제된 조립 입상물의 부피밀도는 $1.1 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ 범위를 갖게 된다.

또한, 본 발명에서는 조립기로서 원판형 조립기, 압착성형기, 원통형 조립기, 유동층 조립기 등 어느 것이든 사용이 가능하다.

제 3 공정은 상기에서 조제된 조립 입상물을 건조하고, 가열 소성하여 본 발명에서 목적으로 하는 결정성 층상 이규산나트륨을 얻는 과정이다.

본 발명에서는 연속 소성장치에 투입하기에 앞서서 조립 입상물을 건조하게되는데, 이로써 입상 조립물의 표면에 존재하는 규산나트륨 수용액 성분의 점착성을 제거하여 조립물끼리 부착되는 현상을 제거하고 조립물의 이송을 용이하게 할 뿐만 아니라, 조립물 내부에서 일어나는 수분에 의한 수화반응을 촉진시켜 결정화시 상변이가 용이하도록 하는 장점이 있다. 그러나, 건조온도가 지나치게 높으면 불순물이 형성되어 제품의 순도가 떨어지는 문제점이 생기게 되므로 건조공정은 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ 온도범위에서 수분 증발율이 $0.2 \sim 1.0$ 중량% 될 때까지 수행하는 것이 보다 바람직하다. 이때, 건조공정에서 사용되는 고온의 열원은 다음 공정의 소성장치에서 배출되는 배기가스를 이용하면 에너지 소모를 줄일 수 있는 장점이 있다. 이로써 건조과정을 거친 조립 입상물은 그 부피밀도가 $1.1 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ 을 유지한다.

상기 건조과정을 거친 조립 입상물은 연속식 소성장치인 회전식 소성로에 넣어 $650 \sim 770^\circ\text{C}$ 에서 $0.1 \sim 1$ 시간 결정화시켜 부피밀도가 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ 인 물질을 얻은 후, 불밀을 사용하여 해쇄시킨다. 이때, 결정화 조건에 따라 생성되는 결정 형태가 달라지므로 상기의 범위에서 결정화 시켜야만 고순도를 가지는 양질의 δ -형 결정성 층상 이규산나트륨을 얻을 수 있다.

상기에서 설명한 바와 같은 본 발명에 따른 결정성 층상 이규산나트륨의 제조방법의 특징을 요약하면 다음과 같다.

첫째, 최종제품의 순도에 영향을 미치게 되는 컬릿의 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비를 $1.80 \sim 2.20$ 범위로 사용하여 조립화에 필요한 소량의 규산나트륨 수용액만을 첨가하면서 입상화하여 소성시킴으로써, 제조공정이 대폭 단순화된 간단한 제조공정을 통하여 대부분이 δ -형으로 구성되므로 물연화제나 세제 보조제로서의 용도에 적합한 최종 생성물을 얻을 수 있고,

둘째, 통상적으로 이용되는 가열, 용해, 건조, 재순환(recycle) 등에 소요되는 장치가 필요없게 되므로 전체 제조과정을 단순화하고 이에 소요되는 막대한 고열 에너지를 절약할 수 있을 뿐만 아니라 전체 제조에 소요되는 시간을 획기적으로 절감하여 단위 생산량을 높일 수 있는 경제적 잇점이 있으며,

셋째, 바인더로서 규산나트륨 수용액을 사용함으로써 조립화 공정제어가 용이하며 제조된 입상물의 표면을 건조시켜 주는 건조공정을 통하여 입상물의 저장, 이송 등에서 발생할 수 있는 문제요인을 제거하고 상변이에 필요한 최소한의 수분만을 가진 입상물 형태로 소성로에 투입함으로써 소성장치 내부에서 조립 입상물이 균일하게 결정화되고 소성로내 침적현상도 일어나지 않으며 국부적인 소결현상도 방지되어 해쇄성이 양호할 뿐만 아니라 특히 세제 조성물 또는 물연화제로 적합한 대부분이 δ -형으로 구성되는 고순도의 결정성 총상 이규산나트륨을 얻게된다.

상기와 같은 방법으로 제조된 본 발명의 결정성 총상 이규산나트륨은 25℃에서 칼슘이온 결합능이 98 ~ 108 mgCa/g이고, 마그네슘이온 결합능이 78 ~ 86 mgMg/g 정도로서 공지방법에 의해 제조된 것에 비해 우수하고 그 결정상도 대부분 δ -형으로 나타났다.

이와 같은 본 발명을 실시예에 의거하여 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

120℃에서 5시간 건조시킨 규석(호주, 케이프 카펜터리産) 600.0g과 350℃에서 5시간 건조시킨 탄산나트륨(스웨덴, 솔베이사 제품) 531.9g을 각각 정량하여 볼밀(재질:알루미나, 용량:3.6ℓ, 볼(ball): ϕ 20 mm)로 1시간 동안 분쇄 혼합한 뒤 알루미나 도가니(crucible)에 약 1 kg을 넣고 전기로(미국, 써모라인사, 모델 46200)에서 1200℃에서 2시간 가열, 용융시키고 상온으로 냉각하여 투명한 컬릿 덩어리 약 700g을 얻었다. 이것을 액상 규산나트륨 분석법(KS-M-1415)에 의해 분석한 결과 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 2.03인 것으로 확인되었다.

상기 컬릿 덩어리를 죠 크러셔(jaw crusher, 한국, 대가분체 제작)에서 작은 조각들로 1차 분쇄한 후 볼밀(재질:알루미나, 용량:3.6ℓ, 볼(ball): ϕ 20 mm)로 3시간 동안 분쇄하고 분급하여 입자 크기가 850 μm 이하(ϕ : \approx 300 μm)인 컬릿 분말(부피밀도: 0.5 ~ 0.6 g/cm³)을 700℃에서 강열강량한 양이 0.40 중량%이 되게 만들었다. 컬릿분말 500g을 취하여 원판형 조립기(한국, 영진기계 제작)에 넣고 15 rpm으로 회전시키면서 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 2.26인 규산나트륨 수용액(고형분 함량: 30 중량%, 신흥규산産)을 조금씩 떨어뜨려 조립 입상물을 형성시키면서 첨가되는 규산나트륨의 양이 약 18 중량%가 되도록하여 평균 직경이 약 17 mm인 구형의 조립 입상물을 얻었다.

상기 조립 입상물을 120℃로 유지되고 있는 송풍형 건조기에서 30분 동안 건조시킨 뒤(수분 증발율: 0.5 중량%, 부피밀도: 1.31 g/cm³) 대기중에서 725℃로 유지되고 있는 회전식 소성로(미국, 린드버그사, 모델 54579)에 넣어 경사각도가 0.5°이고, 회전수가 8 rpm의 조건에서 20분간 결정화시켰다. 이 과정에서 장치내부의 생성물 부착현상은 일어나지 않았으며 초기 입상물의 형태를 그대로 유지하면서 부피밀도가 0.26 g/cm³ 정도로 팽창된 백색의 다공성 결정성 총상 이규산나트륨 498g을 얻었다.

상기 실시예 1과 동일한 조건으로 처리하여 얻은 컬릿 분말 500g을 취하여 원판형 조립기에 넣고 15 rpm으로 회전시키면서 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 3.20인 규산나트륨 수용액(고형분 함량: 30 중량%, 신흥규산産) 18 중량%를 가하여 실시예 1과 동일한 조건으로 조립 입상물을 만들었다. 이하 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 처리하여 결정성 총상 이규산나트륨을 제조하였다.

상기 실시예 1과 동일한 조건으로 처리하여 얻은 컬릿 분말을 조립 입상물 제조과정을 거치지 않고, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 결정화 및 해쇄시켜서 결정성 총상 이규산 나트륨을 제조하였다. 제조과정에서는 소성장치 내부에 생성물이 용융, 부착되는 현상이 발생하였으며, 원료 투입과정에서는 다량의 분진이 발생하였고 소결현상에 의한 생성물의 해쇄성이 불량하였다

상기 실시예 1과 동일한 조건의 규석 600g과 탄산나트륨 432.0g을 각각 정량하여 얻은 컬릿($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비: 2.50)을 사용하여 실시예 1과 동일한 조건으로 처리하여 결정성 총상 이규산나트륨을 제조하였다.

상기 실시예 1과 동일한 조건으로 처리하여 얻은 컬릿 분말 500g에 규산나트륨 수용액을 대신하여 물 125g을 가하여 조립 입상물 제조하였고, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 결정화 및 해쇄시켜서 결정성 총상 이규산 나트륨을 제조하였다.

경도성분 결합능 측정

상기 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 3에서 제조된 생성물을 볼밀에서 30분간 해쇄하고 분급하여 입자 크기가 43 ~ 104 μm 로 조절한 후, 다음과 같은 방법으로 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 결합능을 측정하였으며, 그 결과는 다음 표 1에 나타내었다.

(1) Ca^{2+} 결합능 측정

시료 약 1.0g을 평량한 후, 25℃로 유지되고 있는 교반기에 넣고 여기에 경수(Ca 수용액, 경도 200 mgCa_2/ℓ) 1000 ml를 가하였다. 15분 동안 교반 후 곧바로 여과한 다음 여액 25 ml를 정확히 취하여 100 ml 삼각 플라스크에 넣고 $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{Cl}$ 완충액(pH 10) 2 ~ 3 ml를 가하였다. 여기에 E.B.T 지시약을 넣은 후 0.01M EDTA 표준액으로 적정하고 다음 수학적 식 1을 사용하여 Ca^{2+} 결합능을 계산하였다.

$$\text{Ca}^{2+} \text{ 결합능} (\text{mgCa}^{2+}/\text{g}) = \frac{12.5 - (t \times \text{TIMES})}{w} \times \frac{200}{12.5}$$

상기 화학식 1에서, t는 EDTA 소비량(ml)이고; w는 시료무게(g)이며; f는 사용한 EDTA 용액의 팩터이다.

(2) Mg^{2+} 결합능 측정

시료 약 1.0g을 평량한 후, 25℃로 유지되고 있는 교반기에 넣고 여기에 경수(Mg 수용액, 경도 120 mgMg_2/ℓ) 1000 ml를 가하였다. 15분 동안 교반 후 곧바로 여과한 다음 여액 25 ml를 정확히 취하여 100 ml 삼각 플라스크에 넣고 시안화칼륨 용액(10%) 0.5 ml, 염화히드록실 암모늄 용액(10%) 몇방울 및 $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{Cl}$ 완충액(pH 10) 2 ~ 3 ml를 가하였다. 여기에 E.B.T 지시약을 넣은 후 0.01M EDTA 표준액으로 적정하고 수학적 식 2에 의해 Mg 결합능을 계산하였다.

$$\text{Mg}^{2+} \text{ 결합능} (\text{mgMg}^{2+}/\text{g}) = \frac{12.5 - (t \times \text{TIMES})}{w} \times \frac{120}{12.5}$$

상기 수학적 식 2에서, t는 EDTA 소비량(ml)이고; w는 시료무게(g)이며; f는 사용한 EDTA 용액의 팩터이다.

[표 1]

구 분	SiO ₂ /Na ₂ O 의 용비		Ca ²⁺ 결합량	Mg ²⁺ 결합량	X-선 회절
	컬릿	규산나트륨 수용액	(mgCa ²⁺ /g)	(mgMg ²⁺ /g)	
실시예 1	2.03	2.26	108.6	85.5	b -Na ₂ Si ₂ O ₅
실시예 2	2.03	3.20	98.7	78.7	b -Na ₂ Si ₂ O ₅
비교예 1	2.03	-	65.7	56.5	a , b , c -Na ₂ Si ₂ O ₅ 결합된 형상
비교예 2	2.50	2.26	62.4	51.7	a , b , c -Na ₂ Si ₂ O ₅ 결합된 형상
비교예 3	2.03	-	97.6	76.8	b -Na ₂ Si ₂ O ₅

상기 표 1에 의하면, 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 2인 경우는 최종 생성물이 우수한 경도성분 결합능을 보였으며 결정상은 대부분 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 이었다. 반면에 비교예 1과 비교예 2의 경우는 최종 생성물은 낮은 경도성분 결합능을 보였으며, δ -형 이외에 α -형 이나 β -형 등의 불순물이 포함되어 있었다. 또한, 바인더로서 물을 사용한 비교예 3은 실시예 1에 비해 물성이 다소 떨어졌으며, 실시예 1과 2에 비해 조립화 과정이 훨씬 까다로웠다.

X-선 회절 분석

상기 실시예 1에서 제조된 생성물을 불밀에서 30분간 해쇄하고 분급하여 입자 크기가 43 ~ 104 μm 로 조절한 후, X-선 회절 분석기(일본, 리가쿠사, D/MAX-3B)를 사용하여 결정도를 조사하였다. 분석조건은 $\text{CuK}\alpha$ target과 Ni 필터를 사용하였으며 15 mA, 35 KV의 출력으로 회절각도는 5 ~ 50° 범위를, 측정범위(count range)는 5000 cps로 상대강도(relative intensity)를 측정하였다.

이러한 X-선 회절분석과 관련하여 미국의 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard, 22-1396)에 정의된 δ -형 결정성 층상 이규산나트륨이 특징적으로 나타내는 상대강도를 다음 표 2에 나타내었고, 또 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조한 결정성 층상 이규산나트륨의 X-선 회절 특성을 다음 표 3과 도 2에 나타내었다.

[표 2]

D-SPACE(10-8cm)	상대강도
6.88(\pm 0.06)	0 ~ 24
4.90(\pm 0.05)	0 ~ 24
3.93(\pm 0.07)	75 ~ 100
3.78(\pm 0.05)	50 ~ 74
3.44(\pm 0.05)	0 ~ 24
3.02(\pm 0.06)	25 ~ 49
2.72(\pm 0.05)	0 ~ 24
2.53(\pm 0.06)	0 ~ 24
2.42(\pm 0.06)	25 ~ 49
2.09(\pm 0.05)	0 ~ 24
1.98(\pm 0.07)	0 ~ 24
1.84(\pm 0.05)	0 ~ 24

[표 3]

2 θ	D-SPACE(10-8cm)	상대강도
12.79	6.91	5
14.59	6.07	12
17.98	4.93	13

21.10	4.21	13
22.36	3.97	100
22.97	3.87	7
23.45	3.79	40
24.45	3.64	10
25.80	3.45	10
26.87	3.31	13
28.74	3.10	7
29.50	3.02	20
30.71	2.91	9
31.41	2.84	14
32.79	2.73	6
34.92	2.56	7
35.29	2.54	6
35.96	2.49	11
37.01	2.42	37
43.07	2.10	17
43.73	2.07	5
44.53	2.01	4
47.27	1.92	5
48.24	1.87	7
48.92	1.86	5
49.81	1.83	5
49.16	1.82	7

상기 표 3은 본 발명에 따른 실시예에서 제조한 결정성 층상 이규산나트륨의 X-선 회절 분석치는 상기 표 2에 나타난 일반적인 δ -형 결정성 층상 이규산나트륨의 주 특성치인 2.42, 3.78, 3.93, 6.88의 D-SPACE값과 상응하는 것으로 보아 본 발명의 최종 생성물이 대부분 δ -형으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법은 컬릿분말의 성분조성을 특정범위로하여 최종 목적물에 δ -형 층상결정이 대부분을 차지하도록 하고, 일정 입도로 분말화한 후 입상물의 크기조절을 용이하게 하도록 하기 위해 규산나트륨 수용액을 첨가하며, 조립된 입상물을 건조함으로써 입상화공정의 문제발생 요인을 제거하며, 조립 입상물의 결정화시 우수한 물성을 가지는 결정성 층상 이규산나트륨을 매우 간단하게 얻는 효과를 가진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 무수 규산나트륨 컬릿분말에 바인더를 가하여 조립 입상물을 조제하고 이를 결정화하는 결정성 총상 이규산나트륨의 제조방법에 있어서, 상기 바인더로는 규산나트륨 수용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 결정성 총상 이규산나트륨의 제조방법.

청구항 2. 제 1 항에 있어서, 상기 규산나트륨 수용액은 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 2.0 ~ 3.3이고, 고형분 함량이 15 ~ 40 중량%인 것을 특징으로 하는 결정성 총상 이규산나트륨의 제조방법.

청구항 3. 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 규산나트륨 수용액은 무수 규산 나트륨 컬릿분말에 대하여 10 ~ 30 중량% 가하는 것을 특징으로 하는 결정성 총상 이규산나트륨의 제조방법.

청구항 4. 제 1 항에 있어서, 무수 규산나트륨 컬릿분말은 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 1.80 ~ 2.20이고, 분쇄입도가 850 μm 이하(D_{90} : $\approx 300 \mu\text{m}$)인 것을 특징으로 하는 결정성 총상 이규산나트륨의 제조방법.

청구항 5. 제 1 항에 있어서, 상기 조립 입상물은 직경이 1 ~ 50 mm인 것을 특징으로 하는 결정성 총상 이규산나트륨의 제조방법.

청구항 6. 제 1 항에 있어서, 상기 결정화 과정은 650 ~ 770°C 온도에서 0.1 ~ 1시간 동안 가열 소성하는 과정인 것을 특징으로 하는 결정성 총상 이규산나트륨의 제조방법.

청구항 7. 25°C에서 측정한 칼슘이온 결합능이 98 ~ 108 mgCa/g 이고, 마그네슘 이온 결합능이 78 ~ 86 mgMg/g 이며, δ -형 결정형을 갖는 것임을 특징으로 하는 상기 제 1 항의 제조방법에 의하여 제조된 결정성 총상 이규산나트륨.

도면

도면1

무수 규산나트륨 킬릿분말
($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 몰비: 1.80 ~ 2.20)

규산나트륨 수용액
($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 몰비: 2.0 ~ 3.3)
10 ~ 30 중량% 첨가

조립 입상물

건조

결정화

해쇄

도면2

